

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011067066

WPI Acc No: 1997-044990/199705

XRAM Acc No: C97-014430

XRPX Acc No: N97-037335

Spherical magnetic particles for toner and prepn. - involving blowing oxygen into soln. contg. ferrous salt, ferrous hydroxide colloid and silicon have a high fluidity and coercive force

Patent Assignee: TODA KOGYO CORP (TODA); TODA KOGYO KK (TODA)

Inventor: AOKI K; FUJIOKA K; KOZAWA M; MISAWA H; UCHIDA N

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 750233	A1	19961227	EP 96304466	A	19960614	199705 B
JP 9059025	A	19970304	JP 96175494	A	19960614	199719
US 5652060	A	19970729	US 96663681	A	19960614	199736
KR 97001228	A	19970121	KR 9621346	A	19960614	199802
EP 750233	B1	20020925	EP 96304466	A	19960614	200271
DE 69623864	E	20021031	DE 623864	A	19960614	200279
			EP 96304466	A	19960614	

Priority Applications (No Type Date): JP 95174203 A 19950615

Cited Patents: EP 187434; EP 532315; EP 652490

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 750233	A1	E	35	G03G-009/083	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
JP 9059025	A		11	C01G-049/00	
US 5652060	A		20	C01G-049/08	
KR 97001228	A			C01G-049/02	
EP 750233	B1	E		G03G-009/083	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
DE 69623864	E			G03G-009/083	Based on patent EP 750233

Abstract (Basic): EP 750233 A

Spherical magnetic particles for use in a magnetic toner comprises Fe₂+contg. iron oxide particles which (a) have an ave. particle dia. of 0.05-0.30 μ m; (b) contain 1.7-4.5 atm.% Si w.r.t. Fe; (c) contains not more than 0.35 wt.% S w.r.t., (d) have a sphericity (ϕ) represented by the following formula of 0.8-1.0 $\phi = l/w$, where l and w are the ave. minor and major axial dia. of the particles resp.; and (e) and have a coercive force (H_c) at 10 KOe) and an ave. particle dia. d (μ m) which satisfy the following relationship: $147 - 3227 \times d$ at most $H_c(10KOe)$ at most $207 - 322.7 \times d$. Also claimed is a method of preparing the above magnetic particles: (i) an aq. soln. of a ferrous salt is reacted with 0.8-0.99 equiv. of aq. alkali hydroxide to give a reaction soln. contg. a ferrous salt and a ferrous hydroxide colloid. 1.7-6.5 Atm.% of a water-soluble silicate (calculated as Si w.r.t. Fe) is added to the aq. alkali hydroxide soln. prior to the reaction or to the reaction soln.; (ii) a molecular oxygen-contg. gas is blown at 70 deg. -100 deg. C into the prepd. reaction soln. which is at pH 8.0-9.5; (iii) 1.00 equiv. of aq. alkali hydroxide based on residual Fe₂+ is then added to the resultant soln. and molecular oxygen-contg. gas at 70-100 deg. C is again blown into the soln.; (iv) if necessary the resultant suspension, contg. magnetic particles, is neutralised to deposit the residual silicon on the surface of the particles. Also claimed is a magnetic toner contg. the above negative particles and a resin in the wt. ratio 10:1-90.

USE - Spherical magnetic particles for electrophotographic toners

used as one-component developers.

ADVANTAGE - The particles have high fluidity and a high coercive force, which can suppress background development and give high image resolution. The high Fe²⁺ content gives a high block chromaticity.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5652060 A

Spherical magnetic particles for a magnetic toner comprising:
Fe²⁺-containing iron oxide particles having an average particle diameter of 0.05 to 0.30 μ m, containing 1.7 to 4.5 atm % of silicon, calculated as Si, based on Fe and not more than 0.35 wt % of sulfur based on the total weight of the Fe²⁺-containing iron oxide particles, and having a sphericity ϕ represented by the following formula of 0.8 to 1.0: $\phi = 1/w$

wherein l represents an average minor axial diameter of the Fe²⁺-containing particles and w represents an average major axial diameter of the Fe²⁺-containing particles, and a coercive force (H_c) and the average particle diameter (d μ m) which satisfy the following relationship:

$147 - 322.7d$ at most $H_c(10 \text{ kOe})$ at most $207 - 322.7d$.

Dwg.0/2

Title Terms: SPHERE; MAGNETIC; PARTICLE; TONER; PREPARATION; BLOW; OXYGEN; SOLUTION; CONTAIN; FERROUS; SALT; FERROUS; HYDROXIDE; COLLOID; SILICON; HIGH; FLUID; COERCIVE; FORCE

Derwent Class: A89; E31; G08; P84; S06; V02

International Patent Class (Main): C01G-049/00; C01G-049/02; C01G-049/08; G03G-009/083

International Patent Class (Additional): H01F-001/00; H01F-001/11; H01F-001/36

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E31-P05A; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C; V02-A01B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A426 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807

M411 M720 M903 M904 N513 N522 Q342 Q348 Q454 Q611 R032 9705-A8301-P

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P1445-R F81 Si 4A

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B3509 B3485 B3372

Derwent Registry Numbers: 1507-S; 1514-S; 1666-S; 1694-S; 1729-S; 1779-S

Generic Compound Numbers: 9705-A8301-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59025

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
				H
	49/08		49/08	A
				B
G 0 3 G 9/083			G 0 3 G 9/08	3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-175494

(22) 出願日 平成8年(1996)6月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-174203

(32) 優先日 平7(1995)6月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 内田 直樹

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 藤岡 和夫

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 青木 功荘

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状を呈した磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及びその製造法並びに該磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、流動性が高く、解像度が高く、また、黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及びその製造法を提供する。

【解決手段】 平均粒径が0.05~0.30 μ mであり、Si換算でFeに対して1.7~4.5原子%のケイ素を含み、保磁力Hcが平均粒径dとの下記関係式 $147-322.7 \times d \leq Hc \leq 207-322.7 \times d$ を満たし、硫黄元素の量が0.35wt%以下であるマグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が0.05~0.30 μm であり、Si換算でFeに対して1.7~4.5原子%のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0~10原子%含むマグネタイト粒子であって、その粒子の外部磁場10kOeにおける保磁力H_c(Oe)が平均粒子径d(μm)との下記関係式、

$$147-322 \cdot 7 \times d \leq H_c(10kOe) \leq 207-322 \cdot 7 \times d$$

を満たす範囲内にあり、且つ、磁性粉中に含有する硫黄元素の量が0.35wt%以下であることを特徴とする球状を呈した磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末。

【請求項2】 第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70~100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存Fe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70~100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で1.7~6.5原子%添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することによりpHを8.0~9.5に調整して酸素含有ガスを通気することを特徴とする請求項1に記載の球状を呈した磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法。

【請求項3】 請求項1記載の磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、球状を呈し、粒子サイズが0.05~0.30 μm の微細粒子であり、しかも、高い保磁力を有することから、小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、流動性が高く、カブリが抑えられることによって解像度が高く、また、黒色度に優れている磁性トナー用磁性粒子粉末及びその製造法並びに該磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、静電潜像現像法の一つとして、キャリアを使用せずに樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂「一成分系磁性トナー」による現像法が広

く知られ、汎用されている。

【0003】近時、静電複写機器の小型化、高速化等の高性能化に伴い、現像剤である磁性トナーの特性向上、即ち、カブリが抑制され、高解像度が得られる小粒径の磁性トナーが強く要求されている。従来使用されてきた球状のマグネタイト粒子は、保磁力が低いことから小粒径の磁性トナーとした場合にその磁気応力が低下し、スリーブ上でトナーが攪拌されにくくなり、均一に帯電しにくいという問題が生じている。その結果、帯電の不十分なトナーが生じ、カブリの原因となる。上記課題を解決するために、保磁力が高く、流動性に優れた磁性粒子が強く要求されている。

【0004】磁性トナーの流動性は、磁性トナー表面に露出している磁性粒子の表面状態に大きく依存することから、磁性粒子粉末自身の流動性が優れていることが必要であり、八面体や六面体等の角ばった粒子である場合には、磁性粒子としての流動性が悪く、磁性トナーとした場合にも流動性が悪くなる。一方、球状等の丸みを帯びた粒子である場合には磁性粒子としての流動性が良好であり、磁性トナーとした場合にも流動性が良好となる。そこで、球状等の丸みを帯びた磁性粒子が強く要求されている。

【0005】磁性粒子粉末の黒色度は、「粉体および粉末冶金」第26巻第7号第239~240頁の「試料の黒色度合はFe(II)含有量および平均粒径によって左右され、平均粒径0.2 μm の粉末は青味を帯びた黒色粉末であり、黒色顔料として最も好適である。・・・Fe(II)含有量が10%以上では黒色度合に若干の差異が認められるが、試料はいずれも黒色である。Fe(II)含有量が10%以下に減少すると各試料は黒色から赤茶色に変化する。」なる記載の通り、磁性トナー用に使用される0.1~0.5 μm 程度のマグネタイト粒子粉末の場合には、主にFe²⁺含有量によって左右されることが知られている。

【0006】そこで、Fe²⁺含有量が多い、黒色度が高いマグネタイト粒子粉末が要求されている。

【0007】磁性トナー用磁性粒子粉末として用いられているマグネタイト粒子粉末は、八面体を呈したマグネタイト粒子粉末(特公昭44-668号公報)や、球状を呈したマグネタイト粒子(特公昭62-51208号公報)などであるが、これらは特開平3-201509号公報に記載の「・・・八面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で0.3~0.45程度であり、黒色度においては優れているが、残留磁化が大きく磁氣的な凝集が生じやすいものである為、分散性が悪く樹脂との混合性が悪い。・・・球状を呈したマグネタイト粒子粉末は、残留磁化が小さく磁氣的な凝集が生じにくいので分散性に優れ樹脂との混合性は良好であるが、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で高々0.28程度であるので、やや茶褐色を帯

びた黒色となり、黒色度において劣る。・・・」なる記載の通り、従来の球状や八面体のマグネタイト粒子は、十分な特性を有するものではない。

【0008】従来、マグネタイト粒子の特性改善のためにマグネタイト生成反応中にSiを添加する製造法の検討が行われており、例えば、第一鉄塩溶液にケイ素成分を添加し、鉄に対して1.0~1.1当量のアルカリと混合した後、pHを7~10に維持して酸化反応を行い、反応途中で当初のアルカリに対して0.9~1.2当量となる不足の鉄を追加し、pH6~10に維持して酸化反応を行うことによりマグネタイト粒子を得る方法（特公平8-25747号公報（特開平5-213620号公報））、Fe²⁺に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で0.1~5.0原子%添加し、マグネタイト核晶粒子を生成させ、次いで、残存するFe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリを添加することにより二段階反応することによって球型を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特公平3-9045号公報）、Fe²⁺に対し0.90~0.99当量の水酸化アルカリを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で0.4~4.0原子%添加してマグネタイト核晶粒子を生成させ、次いで、残存するFe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリを添加することにより二段階反応をしてケイ素元素を含有する球状を呈したマグネタイト粒子を生成させ、次いで、残存Siを含むアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩をAl換算で0.01~2.0wt%を添加した後、pHを5~9に調整し、前記ケイ素元素を含有する球状を呈したマグネタイト粒子表面にシリカとアルミナの共沈物として析出沈着させた球状を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特開平7-110598号公報）などがある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】上述の諸問題に鑑み、球状を呈し、粒子サイズが0.05~0.30μmの微細粒子であり、保磁力が高いことにより、小粒径の磁性トナーとしたとき、流動性が高く、カブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は未だ提供されていない。

【0011】すなわち、前出特公平8-25747号公報（特開平5-213620号公報）に記載のマグネタイト粒子は、一次反応において、第一鉄に対して1.0

~1.1当量のアルカリを添加しており、得られるマグネタイト粒子は粒度分布が大きく均一な粒子径のものが得られない。

【0012】前出特公平3-9045号公報及び特開平7-110598号公報に記載のマグネタイト粒子は、一次反応時においてpH調整がなく、pHが8.0未満と低いので、硫黄元素を多く取り込むこととなるため、結晶磁気異方性の低いものとなり、保磁力が低い。

【0013】そこで、本発明は、球状を呈し、粒子サイズが0.05~0.30μmの微細粒子であり、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、流動性が高く、カブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【0014】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0015】即ち、本発明は、平均粒径が0.05~0.30μmであり、Si換算でFeに対して1.7~4.5原子%のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0~10原子%含むマグネタイト粒子であって、その粒子の10kOeでの保磁力Hc(Oe)が平均粒子径d(μm)との下記関係式、

$$147-322.7 \times d \leq Hc(10kOe) \leq 207-322.7 \times d$$

を満たす範囲にあり、且つ、磁性粉中に含有する硫黄元素の量が0.35wt%以下であることを特徴とする球状を呈した磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、及び、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70~100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存Fe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70~100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で1.7~6.5原子%添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することによりpHを8.0~9.5に調整して酸素含有ガスを通気することを中心とする上記記載の球状を呈した磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法、及び、前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を用い

た磁性トナーである。

【0016】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。まず、本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末について述べる。

【0017】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、組成的にはマグネタイト粒子 ($(\text{FeO})_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $0 < x \leq 1$) からなり、必要により、鉄以外の金属元素として、Mn、Zn、Ni、Cu、Al、Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0～10原子%含むものである。その粒子形状は、後出図1の透過型電子顕微鏡写真に示す通り、球状を呈している。

【0018】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、平均粒子径が0.05～0.30 μm である。平均粒子径が0.05 μm 未満の場合には、単位容積中の粒子が多くなり過ぎ、粒子間の接点数が増えるために粉体層間の付着力が大きくなり、磁性トナーとする場合に、樹脂中への分散性が悪くなる。0.30 μm を越える場合には、一個のトナー粒子中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が少なくなり、各トナー粒子について磁性酸化鉄粒子の分布に偏りが生じ、その結果、トナーの帯電の均一性が損なわれる。

【0019】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、下記式で表される球形度 Φ が0.8～1.0、好ましくは0.83～1.00である。0.80未満の場合には、球状性に劣り、流動性に劣るものとなる。また、下記式で規定される球形度 Φ は1.00を越える場合はない。

【0020】球形度 $\Phi = w/l$

l: 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w: 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

【0021】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、10kOeでの保磁力 H_c (Oe) が平均粒子径 d (μm) との下記関係式、

$$147-322.7 \times d \leq H_c (10\text{kOe}) \leq 207-322.7 \times d$$

を満たす範囲にある。保磁力値と粒子径とは密接な関係があり、図2に示したように、粒子径が小さくなるほど、保磁力値は大きくなる。保磁力値が粒子径 d についての前記式の上限値を越える場合には磁気応力が強くなりすぎ、磁性トナーとする場合に、スリーブ上から感光ドラム上へ移りにくくなるため、十分な画像濃度が得られなくなる。また、保磁力値が粒子径 d についての前記式の下限値未満の場合には磁気応力が弱くなり、感光ドラムへの飛散が生じやすくなり、カブリが起きる。

【0022】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、飽和磁化値が80～92 emu/g 、好ましくは82～90 emu/g の範囲である。92 emu/g の値はマグネタイトの理論値であり、これを越える場合はない。80 emu/g 未満の場合には、粒子中の Fe^{2+} 量が減少するため赤色味を帯びてくる。

【0023】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、流動

性の指標である圧縮度が45以下、好ましくは43以下である。45を越える場合には流動性において好ましくない。

【0024】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、流動性のもう一つの指標である安息角 θ が45°以下、好ましくは43°以下である。45°を越える場合には流動性において好ましくない。

【0025】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、Fe²⁺含有量が磁性酸化鉄粒子全重量に対して12～24重量%、好ましくは17～24重量%である。12重量%未満の場合には、十分な黒色度が得られない。24重量%を越える場合には、酸化されやすく環境安定性に劣るものとなる。

【0026】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、SiをFeに対し1.7～4.5原子%、好ましくは2.0～4.0原子%含有している。Siの含有量が1.7原子%未満の場合には、稜線が曲面状の六面体粒子が得られ、流動性に劣るものとなる。4.5原子%を越える場合には、粒子表面の SiO_2 量が多くなることがあり、また、粒子とは別に SiO_2 が析出するため、トナーにした場合には吸湿性が高くなり、環境安定性が劣化する。粒子表面の析出 SiO_2 量が多い方が付着力が低下するためにトナーの流動性は良好となるが、吸湿性を考慮すると、粒子表面に析出する SiO_2 量は0.01～4.0wt%が好ましい。

【0027】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、硫黄元素の含有量が0.35wt%以下、好ましくは0.25wt%以下である。0.35wt%を越える場合には、生成反応時に硫黄元素が結晶中に多く取り込まれ、残存したことを示しており、従って、結晶磁気異方性に劣るものとなり、保磁力が低いものとなると考えている。

【0028】次に、前記の通りの本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法について述べる。

【0029】本発明においては、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70～100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存 Fe^{2+} に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70～100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で1.7～6.5原子%添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することによ

りpHを8.0~9.5に調整して酸素含有ガスを通気することにより、球状を呈し、しかも、高い保磁力を有する磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を得る。

【0030】本発明における第一鉄塩水溶液は、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液を使用することができる。

【0031】本発明における水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物の水溶液、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、また、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ水溶液及びアンモニア水等を使用することができる。

【0032】前記第一段反応においてpH調整の前に使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対して0.80~0.99当量である。好ましくは0.90~0.99当量の範囲である。0.80当量未満の場合には、生成物中にゲータイトが混入し、目的のマグネタイト粒子を単一相として得ることができない。0.99当量を越える場合には、粒度分布が大きくなり、均一な粒子径のものが得られない。

【0033】前記第一段反応における反応温度は70~100℃である。70℃未満である場合には、針状晶ゲータイト粒子が混在してくる。100℃を越える場合もマグネタイト粒子は生成するが、オートクレーブ等の装置を必要とするため工業的に容易ではない。

【0034】酸化手段は酸素含有ガス（例えば、空気）を液中に通気することにより行う。

【0035】本発明において使用される水可溶性ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウムや、ケイ酸カリウム等が使用できる。水可溶性ケイ酸塩の添加量は、Feに対してSi換算で1.7~6.5原子%である。好ましくは2.0~4.5原子%である。1.7原子%未満の場合には、稜線が曲面状の六面体粒子あるいは角ばった六面体粒子となり、流動性に劣るものとなる。一方、6.5原子%を越える場合には、後述の反応終了後に行う中和操作を行った場合に、粒子表面の SiO_2 量が多くなることがあり、また、粒子とは別に SiO_2 が析出するため、トナーにした場合に吸湿性が高くなり、環境安定性に劣るものとなる。粒子表面の析出 SiO_2 量が多い方が付着力が低下するためにトナーの流動性は良好となるが、吸湿性を考慮すると、粒子表面に析出する SiO_2 量は0.01~4.0wt%が好ましい。

【0036】本発明における水可溶性ケイ酸塩は、生成するマグネタイト粒子の形状に関与するものであり、従って、水可溶性ケイ酸塩の添加時期は、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液中に酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成する前であることが必要であり、水酸化アルカリ水溶液、又は、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄反応水溶液のいずれかに添加するこ

とができる。尚、第一鉄塩水溶液中に水可溶性ケイ酸塩を添加する場合には、水可溶性ケイ酸塩を添加すると同時に第一鉄塩とは別に SiO_2 として析出するため、本発明の目的を達成することができない。

【0037】前記第一段反応においては、酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加して懸濁液のpHを8.0~9.5の範囲に調整しておく。より好ましくはpH8.3~9.3の範囲である。懸濁液pHが8.0未満の場合には、生成する結晶表面に硫酸イオンが吸着しやすく、結晶中に取り込まれる硫黄元素の量が多くなるため結晶磁気異方性が低く、保磁力の低いものとなる。懸濁液pHが9.5を越える場合には、角張った八面体粒子が生成するため流動性の劣るものとなる。

【0038】前記第二段反応において使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、第二段反応開始時における残存する Fe^{2+} に対して1.00当量以上である。1.00当量未満では、残存する Fe^{2+} が全量沈殿しない。実用上、1.00当量以上の工業性を考慮した量が好ましい。

【0039】前記第二段反応の反応温度は第一段反応と同一でよい。また、酸化手段も同一でよい。

【0040】尚、必要により、鉄以外の金属元素として、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を含有する金属塩を第一段反応において第一鉄塩溶液、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄反応水溶液等に添加することにより、前記金属元素を1種又は2種以上含有させることができる。前記金属元素の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩及び塩化物等が使用できる。前記金属元素の添加量としては、Feに対して、好ましくは0~10原子%、より好ましくは0~8原子%、さらに好ましくは0.01~8原子%である。

【0041】尚、原料添加後と第一段反応との間、及び、第一段反応と第二段反応との間において、必要により所要の時間にわたって十分な攪拌を行ってもよい。

【0042】尚、第二段反応の終了後、必要によりpH6~7.5、好ましくはpH6.5~7.5に中和することにより、溶液中に残存しているケイ酸塩を粒子表面に析出させることができる。

【0043】次に、本発明に係る磁性トナーについて述べる。

【0044】本発明に係る磁性トナーは、体積平均径が3~15 μm 、好ましくは5~12 μm である。

【0045】本発明に係る磁性トナーは、前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及び結着樹脂とからなり、必要に応じて顔料、着色剤、荷電制御剤、その他の添加物等を含有してもよい。前記結着樹脂と前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末との割合は、前記磁性酸化鉄粒子粉末100重量部に対して前記結着樹脂10~900重量部、好ましくは10~400重量部である。

【0046】本発明に係る磁性トナーに使用する結着樹脂としては、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体を使用できる。この結着樹脂を構成する単量体のスチレンとして、例えばスチレン及びその置換体があり、アクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。前記共重合体には、スチレン系成分を50～95重量%含むことが好ましい。

【0047】また、結着樹脂には、必要に応じてポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を使用することができる。

【0048】本発明に係る磁性トナーを作成する方法としては、混合、混練、粉碎による公知の方法によって行うことができ、具体的には、前記磁性酸化鉄粒子粉末及び前記結着樹脂、必要に応じて着色剤、離型剤、荷電制御剤、その他の添加剤等をまず混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって樹脂等を溶解、混練して相溶化させた中に磁性酸化鉄粒子等を分散させ、冷却固化後、得られた樹脂混練物について粉碎及び分級を行って磁性トナーを得ることができる。

【0049】前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミルなどの混合機を使用することができる。前記加熱混練機としては、ロールミル、ニーダー、二軸スクリュウ型、エクストルーダー等を使用することができる。前記粉碎は、カッターミル、ジェットミル等の粉碎機によって行うことができ、前記分級も公知の方法により行うことができる。

【0050】本発明に係る磁性トナーを得る他の方法として、懸濁重合法又は乳化重合法があり、懸濁重合法においては、重合性単量体及び磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、着色剤、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させてトナー粒子を形成することができる。

【0051】乳化重合法においては、単量体、磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、着色剤、重合開始剤などを水中に分散させて重合を行う過程に乳化剤を添加することによって適度な粒度のトナー粒子を形成することができる。

【0052】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70～100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存 Fe^{2+} に対し1.0

0当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70～100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩を Fe に対し Si 換算で1.7～6.5原子%添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することにより pH を8.0～9.5に調整して酸素含有ガスを通気することにより、球状を呈し、しかも、高い保磁力を有することから、小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、流動性が高く、カブリが抑制されることによって解像度が高く、また、黒色度に優れた磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末が得られるという事実である。

【0053】本発明者は、得られるマグネタイト粒子の保磁力が、マグネタイト結晶粒子内部の硫黄元素の含有量によって左右されることを見出した。つまり、硫黄元素が結晶中に多く含まれる場合には、後述するように生成反応時に硫酸イオンに起因する硫黄元素を多く取り込んだものと考えられ、結晶性に劣るため結晶磁気異方性に劣るものとなり、保磁力が低く、硫黄元素が結晶中にほとんどない場合には、結晶性が良好なために結晶磁気異方性の良好なものとなり、保磁力が高いものとなると考えている。

【0054】従来、特公平3-9045号公報等で行われているように、 Fe^{2+} に対して0.80～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液を添加した場合には、 pH 8.0未満であり、そのままマグネタイト粒子生成反応を行うと、反応懸濁液中の硫酸イオンが生成するマグネタイト結晶粒子に吸着され、結晶成長とともに内部に取り込まれていくため、結晶性に劣るものとなっていた。本発明においては、 pH 8.0～9.5の範囲に調整した後、反応を行うことによって、生成するマグネタイト結晶粒子への硫酸イオンの吸着が生じにくく、結晶中へ取り込まれる硫黄元素が少なく、従って結晶性が良好なために結晶磁気異方性の良好なことから、保磁力の高いマグネタイト粒子が得られたものと考えている。

【0055】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、球状を呈していることから流動性に優れたものであり、含有する硫黄元素が少ないことにより、結晶磁気異方性に優れることから高い保磁力を有し、小粒径の磁性トナーとした場合にカブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも Fe^{2+} の含有量が十分に多く、黒色度に優れたものである。

【0056】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0057】なお、以下の実施の形態及び実施例並びに

11

比較例における平均粒子径は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で、また、比表面積はBET法により測定した値で示した。磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を使用し、外部磁場10kOeまで印加して測定した。

【0058】粒子形状は、走査型電子顕微鏡(日立S-800)により観察した。

【0059】磁性酸化鉄粒子粉末の球形度 Φ の測定は、投影図である透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-100S)写真において磁性酸化鉄粒子をランダムに250個以上抽出し、平均長軸径 l 及び平均短軸径 w を求め、下記式によって算出した。

【0060】球形度 $\Phi = w/l$

l : 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w : 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

【0061】磁性酸化鉄粒子のSi量は、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した値で示した。

【0062】 Fe^{2+} 含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。即ち、不活性ガス雰囲気下において、磁性粒子粉末0.5gに対しリン酸と硫酸とを2:1の割合で含む混合溶液25ccを添加し、上記磁性粒子を溶解する。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定を行った。上記希釈液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸カリウム水溶液の量から計算して求めた。

【0063】磁性酸化鉄粒子粉末の流動性は、圧縮度と安息角 θ によって見積もることができる。

【0064】圧縮度は、かさ密度(ρ_a)とタップ密度(ρ_t)とをそれぞれ測定し、これらの値を下記式に代入して算出した値で示した。

圧縮度 $=[(\rho_t - \rho_a) / \rho_t] \times 100$

尚、圧縮度が小さくなるほど流動性がより優れたものとなる。

【0065】なお、かさ密度(ρ_a)は、JIS-5101の顔料試験法により測定し、タップ密度(ρ_t)は、かさ密度測定後の磁性酸化鉄粒子粉末10gを20ccのメスシリンダー中にロートを用いて静かに充填させ、次いで、25mmの高さから自然落下させる操作を600回繰り返した後、充填している磁性酸化鉄粒子粉末の量(cc)をメスシリンダーの目盛りから読み取り、この値を下記式に代入して算出した値で示した。

タップ密度(g/cc) $=10(g)/$ 容量(cc)

【0066】安息角 θ は、以下のように測定した。まず、試料粉末をあらかじめ710 μm の篩を通しておく。半径3cmの安息角測定用テーブルを設置し、その上方10cmに設置した710 μm の篩に先に一度篩通

12

した試料粉末を落としていく。試料粉末がテーブル上に円錐をなすようになったところで高さ x を測定し、さらに試料粉末を落としていき、再度円錐の高さ x を測定する。2回測定された高さ x に差がなければ、 x を下記式に代入して安息角 θ の値を求めた。

$\tan \theta = x/3$

尚、安息角 θ が小さくなるほど流動性がより優れたものとなる。

【0067】トナーの体積平均径は、Couter Counter TA-II(Couter Electronics Co.)を用いて測定した。トナーの流動性は、パウダーテスターPT-E(Hosokawa Micron Co.)を用いて測定した。

【0068】 $Fe^{2+} 1.5 mol/l$ を含む硫酸第一鉄水溶液26.7lを、あらかじめ反応器中に準備された3.4Nの水酸化ナトリウム水溶液22.3lに加え(Fe^{2+} に対し0.95当量に該当する。)、pH6.8温度90℃において水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩懸濁液の生成を行った。この際、ケイ素成分として3号水ガラス(SiO_2 28.8wt%)250.3g(Fe に対しSi換算で3.00原子%に該当する。)を1lに水で希釈したものを硫酸第一鉄水溶液添加前に、水酸化ナトリウム水溶液に添加した。上記水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩懸濁液に3.5Nの水酸化ナトリウム水溶液1.2lを添加して懸濁液のpHを8.9に調整した後、温度90℃において毎分100lの空気を80分間通気してマグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩水溶液を生成した。

【0069】次いで、上記マグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液に18Nの水酸化ナトリウム水溶液10mlを加え(残存する Fe^{2+} に対し2.25当量に該当する。)、pH10、温度90℃において毎分100lの空気を30分間通気してマグネタイト粒子を生成した。マグネタイト粒子を含むアルカリ性溶液を希硫酸溶液を用いてpH7.0に中和し、反応溶液中に残存しているケイ酸塩をマグネタイト粒子表面に析出させた。生成粒子は、常法により、水洗、浮別、乾燥、粉碎した。

【0070】得られたマグネタイト粒子は図1に示す電子顕微鏡写真($\times 200000$)から明らかな通り、その粒子形状は、球状であり、平均粒子径が0.15 μm で、球形度 Φ は1.0であった。また、このマグネタイト粒子粉末は、蛍光X線分析の結果、 Fe に対し Si を2.61原子%含有したものであって、酸化還元滴定の結果、 Fe^{2+} 量は19.3重量%であり、十分な黒色度を有するものであった。硫黄元素の含有量は0.14wt%であった。磁気特性は、保磁力が1.14Oeであり、飽和磁化値が86.0emu/gであった。水の単分子吸着量は、3.07mg/gであった。

【0071】前記得られたマグネタイト粒子粉末を以下の割合で混合し、ニーダーにて10分間加熱溶解して前

記マグネタイト粒子を樹脂中に分散させ、冷却固化後、得られた樹脂混練物を粉砕及び分級を行って磁性トナー*

トナー混合割合：

スチレン-アクリル樹脂

負帯電制御剤

離型剤

マグネタイト粒子粉末

100重量部

0.5重量部

6重量部

60重量部

【0072】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げる。

【0073】実施例1～7、比較例1～4：

実施例1～7、比較例1～4

第一鉄塩水溶液の種類、水ガラスの添加量、第一段反応開始時のpH、第一段反応における水酸化アルカリ水溶液の種類、反応温度並びに第二段反応終了後における中※

*を得た。得られた磁性トナーの体積平均径は、 $12\mu\text{m}$ であった。また、流動性指数は90であった。

※和pHを種々変化させた以外は本発明の実施の形態と同様にしてマグネタイト粒子粉末を得た。この時の主要製造条件を表1に、生成マグネタイト粒子粉末の諸特性を表2にそれぞれ示す。

【0074】

【表1】

実施例及び比較例	反応条件		7値比当量比 (20M ⁻ /Fe)	水酸化化合物		他種金属塩Me		最高含有 ガス透過 時間(分)	反応温度 (°C)	中和pH
	第一鉄塩溶液	アルカリ		種類	Si/Fe (atom)	種類	Me/Fe (atom)			
実施例1	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	2.00	—	—	8.9	90	7.0
実施例2	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	3.00	—	—	9.5	90	7.0
実施例3	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	4号水ガラス	2.00	—	—	9.5	85	7.3
実施例4	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.83	3号水ガラス	1.50	—	—	8.9	95	7.2
実施例5	塩化第一鉄	水酸化ナトリウム	0.98	3号水ガラス	4.50	—	—	8.9	90	7.0
実施例6	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	2.00	硫酸ナトリウム	1.00	8.9	90	7.0
実施例7	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.90	硫酸亜鉛	1.35	8.9	90	7.0
比較例1	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	7.00	—	—	8.9	90	7.0
比較例2	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.50	—	—	8.9	90	7.0
比較例3	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	2.00	—	—	10.0	90	7.0
比較例4	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.25	—	—	7.0	90	7.0

【0075】

★ ★【表2】

15

16

実施例 及び 比較例	生 成 物 の 特 性												
	種類	粒子形状	球形度 ϕ	BET (m^2/g)	平均粒子径 (μm)	保磁力 (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	圧縮度	安息角 ($^{\circ}$)	Fe ²⁺ 含有 量 (wt%)	Si/Fe (atom%)	Mo/Fe (atom%)	S含有 量 (wt%)
実施例1	20791	球状粒子	0.98	11.1	0.14	115	86.6	37	40	18.3	1.75	—	0.15
実施例2	20791	球状粒子	0.95	10.8	0.16	145	87.3	38	40	18.7	2.53	—	0.08
実施例3	20791	球状粒子	0.95	10.6	0.14	150	88.6	39	41	18.5	1.73	—	0.07
実施例4	20791	球状粒子	1.00	18.3	0.08	139	85.0	36	40	17.8	2.90	—	0.15
実施例5	20791	球状粒子	0.99	16.1	0.25	87	86.7	40	39	18.8	3.83	—	0.12
実施例6	20791	球状粒子	1.00	10.3	0.15	112	82.6	39	40	18.6	1.77	Mo 1.00	0.09
実施例7	20791	球状粒子	1.00	9.8	0.15	105	86.3	37	40	19.0	1.70	Zn 1.35	0.11
比較例1	20791	球状粒子	1.00	33.0	0.16	110	80.5	39	46	19.4	4.97	—	0.15
比較例2	20791	球状粒子 表面被覆の立方体	0.83	10.6	0.15	102	87.8	46	47	19.9	1.31	—	0.15
比較例3	20791	八面体粒子	—	17.2	0.13	188	82.0	62	56	17.5	1.78	—	0.06
比較例4	20791	球状粒子	1.00	11.3	0.15	85	84.8	44	48	16.7	1.13	—	0.38

【0076】比較例1における水の単分子層吸着量は4.86mg/gであり、実施例1のマグネタイト粒子粉末に比べて吸湿性の高いものであった。

【0077】保磁力値と粒子径とは密接な関係がある。一般には粒子径が小さくなるほど、保磁力値は大きくなる傾向がある。図2は、本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の保磁力値と粒子径との関係を示したものである。図2中、●印は本発明の実施の形態及び実施例1～7で得られた球状マグネタイト粒子粉末についてのものであり、○印は、本発明の比較例3の磁性酸化鉄粒子についてのものであり、△印は、特公平3-9045号公報の実施例1及び10で得られた磁性酸化鉄粒子粉末についてのものであり、□印は、特開平7-110598号公報の実施例2で得られた磁性酸化鉄粒子粉末についてのものであり、▲印は、特公平8-25747号公報（特開平5-213620号公報）の実施例1及び*

*比較例5で得られた磁性酸化鉄粒子粉末についてのものである。

【0078】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、従来の球状マグネタイト粒子粉末に比べ、同一の粒子径では、保磁力値が大きいことが確認された。本発明において得られる磁性酸化鉄粒子粉末は、図の実線で示す範囲内のものが得られる。図中、直線Aは、式147-322、 $7 \times d$ で示される。図中、直線Bは、式207-322、 $7 \times d$ で示される。

【0079】

【発明の効果】本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は、球状を呈し、粒子サイズが0.05～0.30 μm の微細粒子であり、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナー粒子にした場合に、流動性が高く、カブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも黒色度に優れることにより電子写真用磁性トナー用磁性

粉として最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態で得られた球状をしたマグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真

($\times 200000$)である。

【図2】 本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の平均粒子径 d (μm)と保磁力 H_c (Oe)との関係を示したものである。

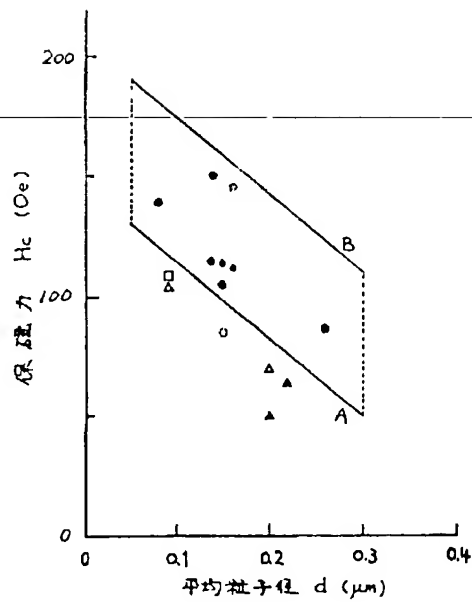
【図1】

図面代用写真



($\times 200000$)

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	1/00		H 0 1 F	1/00
	1/36			1/36
				Z

(72)発明者 三澤 浩光	(72)発明者 好澤 実
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸	広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内	田工業株式会社創造センター内

